

EP1333940

Title:

Method for determining the temperature of predrying of an electrodeposition paint

Abstract:

The invention relates to a method for producing a multilayer coating on a substrate, whereby: a) an electro-dipcoat film is deposited onto the substrate; b) the electro-dipcoat film is predried for a predetermined period of time by heating it to a predrying temperature; c) a layer of a filler is applied to the electro-dipcoat film, and; d) the electro-dipcoat film and the layer of the filler are baked together at increased temperatures. The predrying temperature in step b) is the same as temperature ( $T_p$ ) or is greater than temperature ( $T_p$ ), at which the dissipation factor  $\tan \delta$ , which is the quotient from the loss model  $E''$  and storage module  $E'$ , of the electro-dipcoat that has not yet been baked indicates a maximum. The invention also relates to the use of the resulting multilayer coating.

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 333 940 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**28.12.2005 Patentblatt 2005/52**

(51) Int Cl.7: **B05D 7/00**, B05D 7/14

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2001/012102**

(21) Anmeldenummer: **01988632.4**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2002/034418 (02.05.2002 Gazette 2002/18)**

(22) Anmeldetag: **19.10.2001**

**(54) Verfahren zur Bestimmung der Vortrocknungstemperatur eines Elektrotauchlacks**

Method for determining the temperature of predrying of an electrodeposition paint

Procédé pour la détermination de la température de preséchage d'un vernis d'électrodéposition

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**

(74) Vertreter: **Fitzner, Uwe**  
**Hauser Ring 10**  
**40878 Ratingen (DE)**

(30) Priorität: **23.10.2000 DE 10052438**

(56) Entgegenhaltungen:  
**WO-A-01/48097 WO-A-96/30131**  
**DE-A- 4 409 715 US-A- 3 998 716**  
**US-A- 4 375 498 US-A- 5 229 210**  
**US-A- 5 376 457**

(73) Patentinhaber: **BASF Coatings AG**  
**48165 Münster (DE)**

(72) Erfinder:  
• **GROSSE-BRINKHAUS, Karl-Heinz**  
**48301 Nottuln (DE)**  
• **WIGGER, Georg**  
**48308 Senden (DE)**

- **T. DIRKING ET AL.: "XXXIII FATIPEC 1996  
Brussel; 10-14 June 1996" 1996 XP008006156 in  
der Anmeldung erwähnt Rheologische  
Characterisierung von Elektrotauschlacken  
während des Einbrennvorgangs Seite B.260  
-Seite B.271**
- **TH. FREY ET AL.: "Cure monitoring of thermoset  
coatings" PROGRESS IN ORGANIC COATINGS,  
Bd. 27, 1996, Seiten 59-66, XP001097118 in der  
Anmeldung erwähnt**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**EP 1 333 940 B1**

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung der Vortrocknungstemperatur des Elektrotacklackes in einem Verfahren zur Erzeugung einer Mehrschichtlackierung auf einem elektrisch leitenden Substrat, wobei ein Elektrotacklackfilm auf dem Substrat abgeschieden wird, der Elektrotacklackfilm durch Erwärmen auf eine Vortrocknungstemperatur vorgetrocknet wird, eine Schicht eines Füllers auf den Elektrotacklackfilm aufgetragen wird, und der Elektrotacklackfilm und die Schicht des Füllers gemeinsam bei erhöhten Temperaturen eingebrannt werden, durch die Dynamisch Mechanische Thermo-Analyse (DMTA), sowie die Verwendung der so erhaltenen Mehrschichtlackierungen. Die DMTA ist aus beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 09 715 A 1 bekannt. Dort wird sie zur quantitativen Beschreibung der chemischen Vernetzungsreaktionen in Lackfilmen verwendet, die auf Gewebefäden von einem definierten mechanischen Eigenschaftsprofil abgeschieden wurden. Durch die Verwendung elektrisch leitfähiger Gewebefäden können auch Elektrotacklacke abgeschieden und untersucht werden. Eine Bestimmung der Vortrocknungstemperatur der Elektrotacklackfilme mit Hilfe der DMTA wird in der DE 44 09 715 A 1 nicht beschrieben.

**[0002]** Zur Erzeugung von Mehrschichtlackierungen mit einer Grundierung aus einem Elektrotacklack und einer darüber befindlichen Lackschicht ist das Verfahren der sogenannten Naß-in-Naß-Applikation von Elektrotacklack (ETL) und mindestens einer weiteren Lackschicht beispielsweise aus den Patentanmeldungen EP 0 817 684 A 1, EP 0 639 660 A 1, EP 0 595 186 A 1, EP 0 646 420 A 1 oder DE 41 26 476 A 1 bekannt. Die Lacke, die "naß-in-naß" appliziert werden, können flüssig (wäßrig, konventionell oder Pulverslurry) oder pulverförmig sein. Die Lacke können pigmentiert und unpigmentiert sein und der Herstellung von Füllern oder Funktionsschichten (pigmentiert) oder Klarlackierungen (unpigmentiert), insbesondere aber der Herstellung von Füllern, dienen.

**[0003]** Bei der Durchführung der Naß-in-naß-Verfahren wird der applizierte Elektrotacklackfilm im allgemeinen vor der Applikation des nächsten Lackes vorgetrocknet. Dies erfolgt in der Regel unter Bedingungen, unter denen Wasser und Lösemittel aus dem Elektrotacklackfilm weitgehend verdampft werden. Dieses Vorgehen ist ökologisch und ökonomisch vorteilhaft und liefert außerdem im allgemeinen qualitativ bessere Beschichtungen.

**[0004]** Dennoch können immer wieder Probleme mit der Oberflächengüte beobachtet werden (Appearance des Gesamtaufbaus einschließlich Klarlack). Diese äußern sich z.B. in den Werten eines long wave / short wave Wavescans (Lichtreflexion), der einen Wert für die Menge des gestreuten Lichtes liefert. Auch der Verlauf des Lackes entspricht häufig nicht den Anforderungen.

**[0005]** Man hat versucht diese Probleme in der unterschiedlichsten Art und Weise zu lösen.

**[0006]** So werden beispielsweise bei dem Verfahren gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 41 26 476 A 1 nur solche Elektrotacklacke eingesetzt, die bei der Härtung einen Einbrennverlust von unter 10% aufweisen. Dadurch wird der Anwender aber in der Auswahl geeigneter Elektrotacklacke stark eingeschränkt.

**[0007]** Bei dem Verfahren gemäß der europäischen Patentanmeldung EP 0 646 420 A 1 werden Elektrotacklacke und Pulverlacke verwendet, deren Einbrenntemperaturen aufeinander abgestimmt sind. So soll das Intervall der minimalen Einbrenntemperatur der zweiten Überzugsschicht (Pulverlacksschicht) über dem Intervall der ersten Überzugsschicht (Elektrotacklack) liegen oder die Intervalle sollen so überlappen, daß die Untergrenze des Intervalls der minimalen Einbrenntemperatur der zweiten Überzugsschicht oberhalb der Untergrenze des Intervalls des Elektrotacklackes liegt. Anders gesagt, der Elektrotacklack weist eine Einbrenntemperatur auf, die niedriger ist als die Einbrenntemperatur des Pulverlackes. Trotz dieser Anpassung der Einbrenntemperaturen treten nach wie vor Probleme der Appearance und des Verlaufs auf. Außerdem kann es bei Steinschlag zu größeren Abplatzungen kommen.

**[0008]** Somit hat man im wesentlichen versucht, die besagten Probleme zu lösen, indem man nur Elektrotacklacke mit einem niedrigen Volumenschrumpf auswählt oder indem man die Einbrenntemperaturen von Elektrotacklackfilm und zweiter Lackschicht aneinander anpaßt.

**[0009]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein neues Verfahren der eingangs genannten Art zu finden, das die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweist, sondern das ökologisch und ökonomisch effizient qualitativ anspruchsvolle Mehrschichtlackierungen liefert, die eine verbesserte Oberflächengüte (Appearance des Gesamtaufbaus einschließlich Klarlack) und einen besseren Verlauf der Lackierung haben. Die verbesserte Appearance soll sich insbesondere signifikant in den Werten eines long wave / short wave Wavescans (Lichtreflexion) äußern, der einen Wert für die Menge des gestreuten Lichtes liefert. Außerdem sollen die Steinschlagschutzeigenschaften verbessert werden. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der Mehrschichtlackierungen in der Automobillackierung und in der industriellen Lackierung.

**[0010]** Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren Bestimmung der Vortrocknungstemperatur des Elektrotacklackes bei einem Verfahren zur Erzeugung einer Mehrschichtlackierung auf einem Substrat bzw. die Verwendung dieser Mehrschichtlackierung gelöst, wobei

- a) ein Elektrotacklackfilm auf dem Substrat abgeschieden wird,
- b) der Elektrotacklackfilm durch Erwärmen auf eine Vortrocknungstemperatur des Elektrotacklackes für eine

- vorgegebene Zeitdauer vorgetrocknet wird,  
 c) eine Schicht eines Füllers auf den Elektrotacklackfilm aufgetragen wird und  
 d) der Elektrotacklackfilm und die Schicht des Füllers gemeinsam bei erhöhten Temperaturen eingebrannt werden,

5

wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß die Temperatur  $T_p$  bestimmt wird, bei der eine der Verlustfaktor  $\tan\delta$  des noch nicht eingebrannten Elektrotacklackes ein Extremum aufweist, und daß die Vortrocknungstemperatur gleich oder 0°C bis 35°C und bevorzugt 5°C bis 25°C oberhalb dieser Temperatur  $T_p$  gewählt wird.

10

**[0011]** Der bei einer Deformation eines viskoelastischen Materials wie z.B. eines Polymers wieder zurückzugewinnende Energieanteil (elastischer Anteil) wird durch die Größe des Speichermoduls  $E'$  bestimmt, während der bei diesem Vorgang aufgezehrte (dissipierte) Energieanteil durch die Größe des Verlustmoduls  $E''$  beschrieben wird. Die Module  $E'$  und  $E''$  sind von der Deformationsgeschwindigkeit und der Temperatur abhängig. Der Verlustfaktor  $\tan\delta$  ist definiert ist als der Quotient aus dem Verlustmodul  $E''$  und dem Speichermodul  $E'$ .  $\tan\delta$  lässt sich mit Hilfe der Dynamisch-Mechanischen-Thermo-Analyse (DMTA) bestimmen und stellt ein Maß für das Verhältnis zwischen den elastischen und plastischen Eigenschaften des Elektrotacklackfilms dar (Th. Frey, K.-H. Große-Brinkhaus, U. Röckrath: Cure Monitoring Of Thermoset Coatings, Progress In Organic Coatings 27 (1996) 59 - 66).

15

**[0012]** Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß das Erreichen bzw. das Überschreiten der genannten Temperatur  $T_p$  entscheidend für den Erfolg der Naß-in-Naß Applikation ist, und daß es nicht oder nur mit geringerer Priorität auf die Verdampfung von Wasser oder Lösemitteln ankommt. Verfahren, die bei der Vortrocknung nur auf die Entfernung von Lösemitteln abzielen, wie zum Beispiel das Trocknen mit vorgetrockneter Luft bei reduzierten Temperaturen, zeigen daher in der Regel deutlich schlechtere Ergebnisse.

20

**[0013]** Bei Einhaltung der erfindungsgemäßen Vortrocknungstemperatur kann eine verbesserte Oberflächengüte beobachtet werden (Appearance des Gesamtaufbaus einschließlich Klarlack). Diese äußert sich z.B. in den Werten eines long wave /short wave Wavescans (Lichtreflexion), der einen Wert für die Menge des gestreuten Lichtes liefert. Auch der Verlauf des Lackes ist verbessert.

25

**[0014]** Weiterhin kann eine Verbesserung der Steinschlagschutzeigenschaften beobachtet werden. Insbesondere ist die Abplatzungsfläche kleiner und es besteht eine bessere Haftung zum Substrat.

30

**[0015]** Die Ursachen für den entscheidenden Einfluss der erreichten Vortrocknungstemperatur sind ungeklärt. Möglicherweise finden im Elektrotacklackfilm Relaxationsprozesse statt (vgl. Encyclopedia Of Polymer Science And Engineering, Vol.5, John Wiley und Sons, Seite 299 - 329). Hierbei muss es sich nicht unbedingt um Glasübergänge handeln, da bei bestimmten Elektrotacklacken in Experimenten ein solcher Glasübergang im Temperaturbereich der Vortrocknung explizit ausgeschlossen werden konnte.

35

**[0016]** Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können häufig niedrigere Vortrocknungstemperaturen als beim Stand der Technik vorgegeben werden. Vor der Füllerapplikation muss daher in diesen Fällen weniger stark herunter gekühlt werden, was das Verfahren vereinfacht, Energie spart und zu geringeren Investitions- und Betriebskosten führt.

**[0017]** Es ist ein besonderer Vorteil dies erfindungsgemäßen Verfahrens, das für einen gegebenen Elektrotacklack die optimale Vortrocknungstemperatur - unabhängig davon, ob sie vergleichsweise hoch oder vergleichsweise tief liegt - in einfacher Weise ermittelt werden kann.

40

**[0018]** Die vorgegebene Zeitdauer für die Durchführung der Vortrocknung in Schritt b) beträgt typischerweise 1 bis 60 min, vorzugsweise 5 bis 15 min. Nach der Vortrocknung wird das Substrat bevorzugt auf die Umgebungstemperatur zurückgeführt, bevor der Füller appliziert wird. Die Zeit, die zwischen der Elektrotacklackbeschichtung und der Füllerapplikation liegt, ist frei wählbar.

45

**[0019]** Gemäß einer Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die in Schritt c) aufgetragene Schicht eines Füllers vor dem gemeinsamen Einbrennen in Schritt d) für ca. 1 bis 30 min, vorzugsweise für 10 bis 20 min vorgetrocknet. Diese Vortrocknung findet bei einer vom Füllermaterial abhängigen Temperatur statt, sodaß der Fachmann die optimale Temperatur aufgrund seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme orientierender Versuche leicht ermitteln kann.

**[0020]** Die Dicke des ausgehärteten Elektrotacklackfilms beträgt vorzugsweise 10 µm bis 30 µm, besonders bevorzugt 15 µm bis 20 µm. Die Dicke der ausgehärteten Füllerschicht hängt vom Füllermaterial ab und beträgt vorzugsweise 10 µm bis 60 µm.

50

**[0021]** Für die Elektrotacklackierung sind alle üblichen anodischen (ATL) oder kathodischen (KTL) Elektrotacklackbäder (ETL) geeignet.

**[0022]** Diese Elektrotacklackbäder sind wäßrige Beschichtungsstoffe (ETL) mit einem Feststoffgehalt von insbesondere 5 bis 30 Gew.-%.

55

**[0023]** Der Feststoff der ETL besteht aus

- (A) üblichen und bekannten Bindemitteln, die ionische oder in ionische Gruppen überführbare funktionelle Gruppen (a1) sowie zur chemischen Vernetzung befähigte funktionelle Gruppen (a2) tragen, wobei sie fremd- und/oder

selbstvernetzend, insbesondere aber fremdvernetzend, sind;

(B) gegebenenfalls Vernetzungsmitteln, die komplementäre funktionelle Gruppen (b1) tragen, die mit den funktionellen Gruppen (a2) chemische Vernetzungsreaktionen eingehen können, und dann obligatorisch angewandt werden, wenn die Bindemittel (A) fremdvernetzend sind; sowie

(C) übliche und bekannte Lackadditive

**[0024]** Sind die Vernetzungsmittel (B) und/oder deren funktionellen Gruppen (b1) bereits in die Bindemittel (A) eingebaut, spricht man von Selbstvernetzung.

**[0025]** Als komplementäre funktionelle Gruppen (a2) der Bindemittel (A) kommen vorzugsweise Thio-, Amino-, Hydroxyl-, Carbamat-, Allophanat-, Carboxy-, und/oder (Meth)acrylatgruppen, insbesondere aber Hydroxylgruppen, und als komplementäre funktionellen Gruppen (b1) vorzugsweise Anhydrid-, Carboxy-, Epoxy-, blockierte Isocyanat-, Urethan-, Methylol-, Methyloläther-, Siloxan-, Amino-, Hydroxy- und/oder beta-Hydroxyalkylamidgruppen, insbesondere aber blockierte Isocyanatgruppen in Betracht.

**[0026]** Beispiele geeigneter ionischer oder in ionische Gruppen überführbare funktionelle Gruppen (a1) der Bindemittel (A) sind

(a11) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, und/oder kationische Gruppen

oder

(a12) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, und/oder anionische Gruppen.

**[0027]** Die Bindemittel (A) mit funktionellen Gruppen (a11) werden in kathodisch abscheidbaren Elektrottauchlacken (KTL) verwendet, wogegen die Bindemittel (A) mit funktionellen Gruppen (a12) in anodischen Elektrottauchlacken (ATL) angewandt werden.

**[0028]** Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender funktioneller Gruppen (a11), die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, sind primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, sekundäre Sulfidgruppen oder tertiäre Phoshynggruppen, insbesondere tertiäre Aminogruppen oder sekundäre Sulfidgruppen.

**[0029]** Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender kationischer Gruppen (a11) sind primäre, sekundäre, tertiäre oder quaternäre Ammoniumgruppen, tertiäre Sulfoniumgruppen oder quaternäre Phosphoniumgruppen, vorzugsweise quaternäre Ammoniumgruppen oder quaternäre Ammoniumgruppen, tertiäre Sulfoniumgruppen, insbesondere aber quaternäre Ammoniumgruppen.

**[0030]** Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender funktioneller Gruppen (a12), die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, sind Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen, insbesondere Carbonsäuregruppen.

**[0031]** Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender anionischer Gruppen (a12) sind Carboxylat-, Sulfonat- oder Phosphonatgruppen, insbesondere Carboxylatgruppen.

**[0032]** Die Auswahl der Gruppen (a11) oder (a12) ist so zu treffen, daß keine störenden Reaktionen mit den funktionellen Gruppen (a2), die mit den Vernetzungsmitteln (B) reagieren können, möglich sind. Der Fachmann kann daher die Auswahl in einfacher Weise anhand seines Fachwissens treffen.

**[0033]** Beispiele geeigneter Neutralisationsmittel für in Kationen umwandelbare funktionelle Gruppen (a11) sind anorganische und organische Säuren wie Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Amidosulfonsäure, Milchsäure, Dimethylolpropionsäure oder Zitronensäure, insbesondere Ameisensäure, Essigsäure oder Milchsäure.

**[0034]** Beispiele für geeignete Neutralisationsmittel für in Anionen umwandelbare funktionelle Gruppen (a12) sind Ammoniak, Ammoniumsalze, wie beispielsweise Ammoniumcarbonat oder Ammoniumhydrogencarbonat, sowie Amine, wie z.B. Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Dimethylanilin, Diethylanilin, Triphenylamin, Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin, Methyl-diethanolamin, Triethanolamin und dergleichen.

**[0035]** Im allgemeinen wird die Menge an Neutralisationsmittel so gewählt, daß 1 bis 100 Äquivalente, bevorzugt 50 bis 90 Äquivalente der funktionellen Gruppen (a11) oder (a12) des Bindemittels (b1) neutralisiert werden.

**[0036]** Beispiele geeigneter Bindemittel (A) für ATL sind aus der Patentschrift DE 28 24 418 A 1 bekannt. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Polyester, Epoxydharzester, Poly(meth)acrylate, Maleinatöle oder Polybutadienöle mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 300 bis 10.000 Dalton und einer Säurezahl von 35 bis 300 mg KOH/g.

**[0037]** Beispiele geeigneter Bindemittel (A) für KTL sind aus den Patentschriften EP 0 082 291 A 1, EP 0 234 395 A 1, EP 0 227 975 A 1, EP 0 178 531 A 1, EP 0 333 327, EP 0 310 971 A 1, EP 0 456 270 A 1, US 3,922,253 A, EP 0 261 385 A 1, EP 0 245 786 A 1, EP 0 414 199 A 1, EP 0 476 514 A 1, EP 0 817 684 A 1, EP 0 639 660 A 1, EP 0 595 186 A 1, DE 41 26 476 A 1, WO 98/33835, DE 33 00 570 A 1, DE 37 38 220 A 1, DE 35 18 732 A 1 oder DE 196 18 379 A 1 bekannt.

**[0038]** Hierbei handelt es sich vorzugsweise um primäre, sekundäre, tertiäre oder quaternäre Amino- oder Ammoniumgruppen und/oder tertiäre Sulfoniumgruppen enthaltende Harze (A) mit Aminzahlen vorzugsweise zwischen 20 und 250 mg KOH/g und einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von vorzugsweise 300 bis 10.000 Dalton. Bevorzugt werden Amino(meth)acrylatharze, Aminoepoxidharze, Aminoepoxidharze mit endständigen Doppelbindungen, Aminoepoxidharze mit primären und/oder sekundären Hydroxylgruppen, Aminopolyurethanharze, aminogruppenhaltige Polybutadienharze oder modifizierte Epoxidharz-Kohlendioxid-Amin-Umsetzungsprodukte verwendet.

**[0039]** Besonders bevorzugt werden als Bindemittel (A) modifizierte Epoxidharze gemäß der WO 98/33835 verwendet, die erhältlich sind, indem man ein Epoxidharz mit einem Gemisch aus Mono- und Diphenolen umsetzt, das resultierende Produkt mit einem Polyamin zu einem Aminoepoxidharz umsetzt, wonach man das resultierende Aminoepoxidharz in einer weiteren Stufe mit einem organischen Amin zu dem modifizierten Epoxidharz reagieren läßt (vgl. WO 98/33835, Seite 19, Zeile 1, bis Seite 21, Zeile 30).

**[0040]** Erfindungsgemäß werden KTL, insbesondere KTL auf der Basis der vorstehend beschriebenen Bindemittel (A) und die entsprechenden Elektrotauchbäder bevorzugt verwendet.

**[0041]** Vorzugsweise enthalten die ETL Vernetzungsmittel (B).

**[0042]** Beispiele geeigneter, bevorzugt eingesetzter Vernetzungsmittel (B) sind blockierte organische Polyisocyanate, insbesondere blockierte sogenannte Lackpolyisocyanate, mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen, blockierten Isocyanatgruppen.

**[0043]** Bevorzugt werden zu ihrer Herstellung Polyisocyanate mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül und mit Viskositäten von 100 bis 10.000, vorzugsweise 100 bis 5000 und insbesondere 100 bis 2000 mPas (bei 23°C) eingesetzt. Außerdem können die Polyisocyanate in üblicher und bekannter Weise hydrophil oder hydrophob modifiziert sein.

**[0044]** Beispiele für geeignete Polyisocyanate sind beispielsweise in "Methoden der organischen Chemie", Houben-Weyl, Band 14/2, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, Seite 61 bis 70, und von W. Siefken, Liebigs Annalen der Chemie, Band 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben.

**[0045]** Weitere Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind Isophorondiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan), 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoethyl-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoethyl-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan, 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, flüssiges Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat eines trans/trans-Gehalts von bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-% und insbesondere 20 Gew.-%, das durch Phosgenierung von Isomerengemischen des Bis(4-aminocyclohexyl)methans oder durch fraktionierte Kristallisation von handelsüblichem Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan gemäß den Patentschriften DE 44 14 032 A 1, GB 1220717 A 1, DE 16 18 795 A 1 oder DE 17 93 785 A 1 erhältlich ist; Trimethyldiisocyanat, Tetramethyldiisocyanat, Pentamethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Ethylethyldiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Heptamethyldiisocyanat oder Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften WO 97/49745 und WO 97/49747 beschrieben werden, insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoethyl-1-yl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan, m-Tetramethylxylyldiisocyanat (= 1,3-Bis(2-isocyanatoprop-2-yl)-benzol oder Toluyldiisocyanat).

**[0046]** Beispiele geeigneter Polyisocyanataddukte sind isocyanatgruppenhaltige Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an Polyisocyanaten hergestellt werden können und bevorzugt niederviskos sind. Es können auch Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminoaxadiazindion-, Urethan-, Harnstoff- Carbodiimid und/oder Uretidiongruppen aufweisende Polyisocyanate verwendet werden. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der Isocyanatgruppen mit Polyolen, wie z.B. Trimethylolpropan und Glycerin, erhalten.

**[0047]** Ganz besonders bevorzugt werden Gemische aus Uretidion- und/oder Isocyanuratgruppen und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanataddukten auf Basis von Hexamethyldiisocyanat, wie sie durch katalytische Oligomerisierung von Hexamethyldiisocyanat unter Verwendung von geeigneten Katalysatoren entstehen, eingesetzt. Der Polyisocyanatbestandteil kann im übrigen auch aus beliebigen Gemischen der beispielhaft genannten freien Polyisocyanate bestehen.

**[0048]** Beispiele für geeignete Blockierungsmittel zur Herstellung der blockierten Polyisocyanate (B) sind die aus

der US-Patentschrift US 4,444,954 A oder US 5,972,189 A bekannten Blockierungsmittel wie

i) Phenole wie Phenol, Cresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorophenol, Ethylphenol, t-Butylphenol, Hydroxybenzoesäure, Ester dieser Säure oder 2,5-di-tert.-Butyl-4-hydroxytoluol;

ii) Lactame, wie  $\epsilon$ -Caprolactam,  $\delta$ -Valerolactam,  $\gamma$ -Butyrolactam oder  $\beta$ -Propiolactam;

iii) aktive methylenische Verbindungen, wie Diethylmalonat, Dimethylmalonat, Acetessigsäureethyl- oder -methylester oder Acetylaceton;

iv) Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, t-Butanol, n-Amylalkohol, t-Amylalkohol, Laurylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonopropylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonopropylether, Diethylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonomethylether, Methoxymethanol, 2-(Hydroxyethoxy)phenol, 2-(Hydroxypropoxy)phenol, Glykolsäure, Glykolsäureester, Milchsäure, Milchsäureester, Methylolharnstoff, Methylolmelamin, Diacetonalkohol, Ethylenchlorhydrin, Ethylenbromhydrin, 1,3-Dichloro-2-propanol, 1,4-Cyclohexyldimethanol oder Acetocyanhydrin;

v) Mercaptane wie Butylmercaptan, Hexylmercaptan, t-Butylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, 2-Mercaptobenzothiazol, Thiophenol, Methylthiophenol oder Ethylthiophenol;

vi) Säureamide wie Acetoanilid, Acetoanisidinamid, Acrylamid, Methacrylamid, Essigsäureamid, Stearinsäureamid oder Benzamid;

vii) Imide wie Succinimid, Phthalimid oder Maleimid;

viii) Amine wie Diphenylamin, Phenyl-naphthylamin, Xylidin, N-Phenylxylidin, Carbazol, Anilin, Naphthylamin, Butylamin, Dibutylamin oder Butylphenylamin;

ix) Imidazole wie Imidazol oder 2-Ethylimidazol;

x) Harnstoffe wie Harnstoff, Thioharnstoff, Ethylenharnstoff, Ethylenthioharnstoff oder 1,3-Diphenylharnstoff;

xi) Carbamate wie N-Phenylcarbamidsäurephenylester oder 2-Oxazolidon;

xii) Imine wie Ethylenimin;

xiii) Oxime wie Acetonoxim, Formaldoxim, Acetaldoxim, Acetoxim, Methylalkylketoxim, Diisobutylicetoxim, Diacetylmonoxim, Benzophenonoxim oder Chlorohexanonoxime;

xiv) Salze der schwefeligen Säure wie Natriumbisulfit oder Kaliumbisulfit;

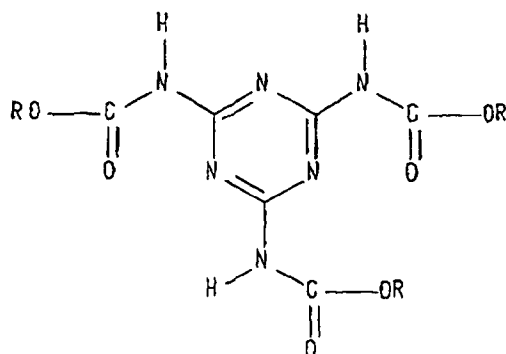
xv) Hydroxamsäureester wie Benzylmethacrylohydroxamat (BMH) oder Allylmethacrylohydroxamat; oder

xvi) substituierte Pyrazole, Imidazole oder Triazole; sowie

**[0049]** Gemische dieser Blockierungsmittel, insbesondere Dimethylpyrazol und Triazole, Malonester und Acetessigsäureester, Dimethylpyrazol und Succinimid oder Butyldiglykol und Trimethylolpropan.

**[0050]** Weitere Beispiele für geeignete Vernetzungsmittel (B) sind alle bekannten aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen Polyepoxide, beispielsweise auf Basis Bisphenol-A oder Bisphenol-F. Als Polyepoxide geeignet sind beispielsweise auch die im Handel unter den Bezeichnungen Epikote® der Firma Shell, Denacol® der Firma Nagase Chemicals Ltd., Japan, erhältlichen Polyepoxide, wie z.B. Denacol EX-411 (Pentaerythritpolyglycidylether), Denacol EX-321 (Trimethylolpropanpolyglycidylether), Denacol EX-512 (Polyglycerolpolyglycidylether) und Denacol EX-521 (Polyglycerolpolyglycidylether).

**[0051]** Als Vernetzungsmittel (B) können auch Tris(alkoxycarbonylamino)triazine (TACT) der allgemeinen Formel



eingesetzt werden.

**[0052]** Beispiele geeigneter Tris(alkoxycarbonylamino)triazine (B) werden in den Patentschriften US 4,939,213 A, US 5,084,541 A oder EP 0 624 577 A 1 beschrieben. Insbesondere werden die Tris(methoxy-, Tris(butoxy- und/oder Tris(2-ethylhexoxycarbonylamino)triazine verwendet.

**[0053]** Von Vorteil sind die Methyl-Butyl-Mischester, die Butyl-2-Ethylhexyl-Mischester und die Butylester. Diese haben gegenüber dem reinen Methyl-Butyl-Mischester den Vorzug der besseren Löslichkeit in Polymerschmelzen und neigen auch weniger zum Auskristallisieren.

**[0054]** Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (B) sind Aminoplastharze, beispielsweise Melamin-, Guanamin-, Benzoguanamin- oder Harnstoffharze. Dabei kommen auch die üblichen und bekannten Aminoplastharze in Betracht, deren Methylol- und/oder Methoxymethylgruppen z. T. mittels Carbamat- oder Allophanatgruppen defunktionalisiert sind. Vernetzungsmittel dieser Art werden in den Patentschriften US 4 710 542 A und EP 0 245 700 B 1 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben.

**[0055]** Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (B) sind beta-Hydroxyalkylamide wie N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)adipamid oder N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)-adipamid.

**[0056]** Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (B) sind Verbindungen mit im Mittel mindestens zwei zur Umesterung befähigten Gruppen, beispielsweise Umsetzungsprodukte von Malonsäurediestern und Polyisocyanaten oder von Estern und Teilestern mehrwertiger Alkohole der Malonsäure mit Monoisocyanaten, wie sie in der europäischen Patentschrift EP 0 596 460 A 1 beschrieben werden;

**[0057]** Die Menge der Vernetzungsmittel (B) in dem ETL kann breit variieren und richtet sich insbesondere zum einen nach der Funktionalität der Vernetzungsmittel (B) und zum anderen nach der Anzahl der im Bindemittel (A) vorhandenen vernetzenden funktionellen Gruppen (a2) sowie nach der Vernetzungsdichte, die man erzielen will. Der Fachmann kann daher die Menge der Vernetzungsmittel (B) aufgrund seines allgemeinen Fachwissens, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher orientierender Versuche ermitteln. Vorteilhafterweise ist das Vernetzungsmittel (B) in dem ETL in einer Menge von 5 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere 15 bis 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, enthalten. Hierbei empfiehlt es sich des weiteren, die Mengen an Vernetzungsmittel (B) und Bindemittel (A) so zu wählen, daß in dem ETL das Verhältnis von funktionellen Gruppen (b1) im Vernetzungsmittel (B) und funktionellen Gruppen (a2) im Bindemittel (A) zwischen 2 : 1 bis 1 : 2, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1 : 1,5, besonders bevorzugt 1,2 : 1 bis 1 : 1,2 und insbesondere 1,1 : 1 bis 1 : 1,1 liegt.

**[0058]** Der ETL kann lackübliche Additive (C) in wirksamen Mengen enthalten.

**[0059]** Beispiele geeigneter Additive (C) für pigmentierte ETL sind

- organische und/oder anorganische Pigmente, Korrosionsschutzpigmente und/oder Füllstoffe wie Calciumsulfat, Bariumsulfat, Silikate wie Talk oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid, Nanopartikel, organische Füllstoffe wie Textilfasern, Cellulosefasern, Polyethylenfasern, Titandioxid, Ruß, Eisenoxid, Zinkphosphat oder Bleisilikat; diese Additive können auch über Pigmentpasten in die erfindungsgemäße ETL eingearbeitet werden;

**[0060]** Diese Additive (C) sind naturgemäß in den nicht pigmentierten ETL nicht vorhanden.

**[0061]** Beispiele für Additive (C) die sowohl in pigmentierten als auch in unpigmentierten ETL enthalten sein können, sind



- Radikalfänger;
- organische Korrosionsinhibitoren;
- 5 - Katalysatoren für die Vernetzung wie anorganische und organische Salze und Komplexe des Zinns, Bleis, Antimons, Wismuts, Eisens oder Mangans, vorzugsweise organische Salze und Komplexe des Wismuts und des Zinns, insbesondere Wismutlactat, -citrat, -ethylhexanoat oder - dimethylolpropionat, Dibutylzinnoxid oder Dibutylzinnlaurat ;
- 10 - Slipadditive;
- Polymerisationsinhibitoren;
- Entschäumer;
- 15 - Emulgatoren, insbesondere nicht ionische Emulgatoren wie alkoxylierte Alkanole und Polyole, Phenole und Alkylphenole oder anionische Emulgatoren wie Alkalisalze oder Ammoniumsalze von Alkancarbonsäuren, Alkan-sulfonsäuren, und Sulfosäuren von alkoxylierten Alkanolen und Polyolen, Phenolen und Alkylphenole;
- 20 - Netzmittel wie Siloxane, fluorhaltige Verbindungen, Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren Copolymere oder Polurethane;
- Haftvermittler;
- 25 - Verlaufmittel;
- filmbildende Hilfsmittel wie Cellulose-Derivate;
- Flammenschutzmittel;
- 30 - organische Lösemittel;
- niedermolekulare, oligomere und hochmolekulare Reaktivverdünner, die an der thermischen Vernetzung teilnehmen können, insbesondere Polyole wie Tricyclodecandimethanol, dendrimere Polyole, hypervverzweigte Polyester, Polyole auf der Basis von Metatheseoligomeren oder verzweigten Alkanen mit mehr als acht Kohlenstoffatomen im Molekül;
- 35 - Antikratermittel;
- 40 **[0062]** Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive werden in dem Lehrbuch "Lackadditive" von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.
- [0063]** Die vorstehend beschriebenen Vernetzungsmittel (B) und/oder die vorstehend beschriebenen Additive (C) können auch in den nachstehend beschriebenen Füllern enthalten sein.
- [0064]** Erfindungsgemäß bieten bleifreie KTL besondere Vorteile und werden deshalb bevorzugt verwendet.
- 45 **[0065]** Ganz besonders bevorzugt wird für die Herstellung des Elektrotauchlackfilms ein Elektrotauchlack verwendet, der
- (A) mindestens ein modifiziertes Epoxidharz als Bindemittel, herstellbar, indem man ein Epoxidharz mit einem Gemisch aus Mono- und Diphenolen umsetzt, das resultierende Produkt mit einem Polyamin zu einem Aminoepoxidharz umsetzt, wonach man das resultierende Aminoepoxidharz in einer weiteren Stufe mit einem weiteren Polymamin zu dem modifizierten Epoxidharz reagieren läßt; und
- 50 (B) mindestens ein blockiertes Polyisocyanat als Vernetzungsmittel
- 55 enthält. Die Vortrocknungstemperatur in Schritt b) beträgt dann 70°C bis 120°C, vorzugsweise 80°C bis 100°C.
- [0066]** Es ist ein ganz wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß auch solche der vorstehend beschriebenen ETL, die beim Härten einen Einbrennverlust von mehr als 10% erleiden, verwendet werden können, ohne daß die eingangs erwähnten Probleme auftreten.

**[0067]** Beispiele geeigneter Füller oder Steinschlagschutzgrundierungen sind aus den Patentschriften US 4,537,926 A 1, EP 0 529 335 A 1, EP 0 595 186 A 1, EP 0 639 660 A 1, DE 44 38 504 A 1, DE 43 37 961 A1, WO 89/10387, US 4,450,200 A 1, US 4,614,683 A 1, WO 94/26827 oder EP 0 788 52 3 B 1 bekannt. Die Füller können hierbei als konventionelle, d. h. lösemittelhaltige oder als wäßrige Beschichtungsstoffe vorliegen. Außerdem können Pulverlacke oder Pulverslurry-Lacke verwendet werden.

**[0068]** Vorzugsweise werden wäßrige Füller verwendet.

**[0069]** Bevorzugt werden wäßrige Füller verwendet, die als Bindemittel ein wasserverdünnbares Polyurethanharz enthalten. Besonders bevorzugt sind wäßrige Füller auf der Basis von wasserverdünnbaren Polyurethanharzen, die erhältlich sind, indem man Polyester- und/oder Polyetherpolyole, Poyisocyanate, Verbindungen mit mindestens einer isocyanatreaktive Gruppe und mindestens einer (potentiell) anionischen Gruppe im Molekül sowie ggf. Verbindungen mit Hydroxyl- und/oder Aminogruppen miteinander umsetzt. Zur Herstellung des Füllers wird das Polyurethanharz wenigstens teilweise neutralisiert und in Wasser dispergiert. Die Dispersion wird dann mit Pigmenten und Vernetzungsmitteln komplettiert (vgl. beispielsweise das europäische Patent EP 0 788 523 B 1, Seite 5, Zeilen 1 bis 29).

**[0070]** Die Funktion des Füllers bzw. der hieraus hergestellten Lackierung ist der Ausgleich von störenden Unebenheiten (im Mikrometerbereich) an der Oberfläche eines Substrats, so daß die Oberfläche des Substrats nicht einer egalisierenden Vorbehandlung vor der Beschichtung mit einem Überzug unterzogen zu werden braucht. Hierzu dient auch die vergleichsweise hohe Schichtdicke des Füllers. Außerdem dient er der Aufnahme und der Dissipation mechanischer Energie, wie sie beim Steinschlag auftritt.

**[0071]** Die nach dem erfindungsgemäße Verfahren hergestellte Mehrschichtlackierung kann als solche für die vorstehend genannten Verwendungszwecke eingesetzt werden (2-Schichtlackierung). Sie kann aber auch mit einer Klarlackierung oder Unidecklackierung überschichtet werden, wodurch eine 3-Schichtlackierung resultiert, die eine wirtschaftliche Alternative zu vergleichsweise teuren Beschichtungen bietet. Für anspruchsvolle Verwendungen, bei denen vor allem auf eine besonders gute Appearance ankommt, kann die nach dem erfindungsgemäße Verfahren hergestellte Mehrschichtlackierung noch mit einer farb- und/oder effektgebenden Basecoat/Clearcoat-Lackierung, vorzugsweise nach dem Naß-in-naß-Verfahren, überschichtet werden (4-Schichtlackierung).

**[0072]** Diese Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen werden zunehmend in der industriellen Lackierung für die Beschichtung von Gegenständen aller Art des industriellen und privaten Verbrauchs verwendet. Beispiele solcher Gegenstände sind Radiatoren, Felgen oder Radkappen. Sie können indes auch für die Lackierung von Automobilkarosserien verwendet werden.

**[0073]** Dem erfindungsgemäßen Verfahren liegt die Erkenntnis zugrunde, daß es bei der Vortrocknung eines Elektrotauchlacks im Rahmen der Naß-in-Naß Applikation eines ETL und eines Füllers nicht primär auf das Verdampfen der Lösemittel ankommt, sondern daß das Überschreiten einer Temperatur wichtig ist, bei der interne Veränderungen des Elektrotauchlacks stattfinden, die sich in einem Extremum einer viskoelastischen Eigenschaft äußern.

**[0074]** Die betrachtete viskoelastische Eigenschaft des Elektrotauchlacks ist dabei der Verlustfaktor  $\tan\delta$ . Eine Verbesserung des Beschichtungsergebnisses bei Vortrocknungstemperaturen oberhalb des Maximums des Verlustfaktors  $\tan\delta$  ist in zahlreichen Experimenten nachgewiesen worden.

**[0075]** Die DMTA ist eine allgemein bekannte Meßmethode zur Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften von Beschichtungen und beispielsweise beschrieben in Murayama, T., Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Materials, Elsevier, New York, 1978, Seiten 299 bis 329 und Loren W. Hill, Journal of Coatings Technology, Vol. 64, No. 808, May 1992, Seiten 31 bis 33. Die Verfahrensbedingungen bei der Messung von  $\tan\delta$  mit Hilfe der DMTA werden von Th. Frey, K.-H. Große-Brinkhaus, U. Röckrath, in Cure Monitoring Of Thermoset Coatings, Progress In Organic Coatings 27 (1996) 59-66, oder in der DE 44 09 715 A 1 im Detail beschrieben.

**[0076]** Außer in der DMTA ist ein solches Signal auch bei Viskositätsmessungen von KTL-Naßfilmen und der entsprechenden Auswertung nach  $\tan\delta = G''/G'$  zu finden (vgl. vgl. T. Dirking, K.-H. Große-Brinkhaus, Rheologische Charakterisierung von Elektrotauchlacken während des Einbrennvorgangs: Korrelation von Viskositätswerten mit Kanten-schutzergebnissen, XXIII Fatipex, 1996, Brüssel, Belgien, Seiten B-260 bis B-271). Da diese Messungen in der Regel nach einer Vortrocknung bei 100°C bis 110°C durchgeführt werden, zeigt sich auch hier, daß es sich um ein Kennzeichen des KTL-Lacksystems handelt.

**[0077]** Die besonderen Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens beschränken sich jedoch nicht auf die Kombination von Elektrotauchlackierung und Füllerlackierung, sondern strahlen auch auf die darüberliegenden Lackierungen aus. So weisen die hierauf hergestellten Klarlackierungen, Unidecklackierungen oder farb- und/oder effektgebenden Basecoat/Clearcoat-Lackierungen eine verbesserte Oberflächengüte (Appearance des Gesamtaufbaus einschließlich Klarlack) auf. Diese äußert sich z.B. in den Werten eines long wave / short wave Wavescans (Lichtreflexion), der einen Wert für die Menge des gestreuten Lichtes liefert. Auch der Verlauf des Lackes ist verbessert.

**[0078]** Weiterhin kann eine Verbesserung der Steinschlagschutzeigenschaften beobachtet werden. Insbesondere ist die Abplatzungsfläche kleiner und es besteht eine bessere Haftung zum Substrat.

## Erfindungsgemäße Beispiele

## 1. Herstellung eines Vernetzungsmittels (V1) für einen Elektrotauchlack

**[0079]** In einem Reaktor werden 10462 Teile Isomere und höherfunktionelle Oligomere auf Basis von 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit einem NCO-Equivalentgewicht von 135 g/EQ (Lupranat® M20S der Fa. BASF AG; NCO-Funktionalität ca. 2,7; Gehalt an 2,2'- und 2,4'-Dipbenylmethandiisocyanat unter 5%) unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Man gibt 20 Teile Dibutylzinndilaurat zu und tropft 9626 Teile Butyldiglykol so zu, daß die Produkttemperatur unter 60°C bleibt. Nach Ende der Zugabe wird die Temperatur weitere 60 Minuten bei 60°C gehalten und ein NCO-Equivalentgewicht von 1120 g/eq bestimmt (bezogen auf Festanteile). Nach Anlösung in 7737 Teilen Methylisobutylketon und Zugabe von 24 Teilen Dibutylzinndilaurat werden 867 Teile geschmolzenes Trimethylolpropan so zugegeben, daß eine Produkttemperatur von 100°C nicht überschritten wird. Nach Zugabeende läßt man weitere 60 Minuten nachreagieren. Man kühlt auf 65°C ab und verdünnt gleichzeitig mit 963 Teilen n-Butanol und 300 Teilen Methylisobutylketon. Der Feststoffgehalt liegt bei 70,1% (1 h bei 130°C).

## 2. Herstellung eines Vorprodukts (A V1) für ein Elektrotauchlack-bindemittel

**[0080]** Aus einer 70%-igen Lösung von Diethylentriamin in Methylisobutylketon wird bei 110°C bis 140°C das Reaktionswasser entfernt. Anschließend wird mit Methylisobutylketon verdünnt bis die Lösung ein Amin-Equivalentgewicht von 131 g/eq aufweist.

## 3. Herstellung einer wäßrigen Elektrotauchlack-Bindemittel-Dispersion (D1)

**[0081]** In einem Reaktor, der mit einem Rührer, Rückflußkühler, Innenthermometer und Inertgaseinleitung ausgestattet ist, werden 6150 Teile Epoxidharz auf Basis von Bisphenol A mit einem Epoxy-Equivalentgewicht (EEW) von 188 zusammen mit 1400 Teilen Bisphenol A, 355 Teilen Dodecylphenol, 470 Teilen p-Kresol und 441 Teilen Xylol unter Stickstoffatmosphäre auf 125°C aufgeheizt und 10 min gerührt. Anschließend heizt man auf 130°C und gibt 23 Teile N,N-Dimethylbenzylamin zu. Bei dieser Temperatur wird der Reaktionsansatz gehalten, bis das EEW einen Wert von 880 g/eq erreicht hat.

Man gibt nun eine Mischung von 7097 Teilen des Vernetzungsmittels V1 und 90 Teilen des Additivs K 2000 (Polyether, Fa. Byk Chemie / Deutschland) hinzu und hält bei 100°C. Eine halbe Stunde danach werden 211 Teile Butyldiglykol und 1210 Teile Isobutanol zugesetzt.

**[0082]** Unmittelbar anschließend wird eine Mischung von 467 Teilen des Vorprodukts AV1 (aus Schritt 2) und 520 Teilen Methylethanolamin in den Reaktor gegeben und der Ansatz auf 100 °C temperiert. Nach einer weiteren halben Stunde erhöht man die Temperatur auf 105°C und gibt 159 Teile N,N-Dimethylaminopropylamin zu.

**[0083]** 75 Minuten nach Aminzugabe setzt man 903 Teile Plastilit® 3060 (Propylenglykolverbindung, Fa. BASF AG) zu, verdünnt mit 522 Teilen Propylenglykolphenylether (Mischung aus 1-Phenoxy-2-propanol und 2-Phenoxy-1-propanol, Fa. BASF AG), und kühlt gleichzeitig rasch auf 95°C ab.

**[0084]** Nach 10 min werden 14821 Teile des Reaktionsgemisches in ein Dispergiergefäß überführt. Dort gibt man unter Rühren 474 Teile Milchsäure (88%ig in Wasser), gelöst in 7061 Teilen deionisiertem Wasser zu. Anschließend wird 20 min homogenisiert, bevor mit weiteren 12600 Teilen deionisiertem Wasser in kleinen Portionen weiter verdünnt wird.

Durch Destillation im Vakuum werden die flüchtigen Lösemittel entfernt und anschließend mengengleich durch deionisiertes Wasser ersetzt.

**[0085]** Die Dispersion D1 besitzt folgende Kennzahlen:

Feststoffgehalt	33,8% (1 h bei 130°C) 29,9% (0,5 h bei 180°C)
Basengehalt	0,71 Milliequivalente/g Festkörper (130°C)
Säuregehalt	0,36 Milliequivalente/g Festkörper (130°C)
pH	6,3
Teilchengröße	116 nm (Massemittel aus Photonen-Korrelations-Spektroskopie)

## 4. Herstellung der wässrigen Elektrotauchlack-Bindemittel-Dispersion (D2)

**[0086]** Die Herstellung der Bindemittel-Dispersion D2 erfolgt völlig analog zur BindemittelDispersion D1, jedoch werden unmittelbar nach Verdünnung mit Propylenglykolphenylether 378 Teile K-KAT 348 (Wismut-2-ethylhexanoat; Fa. King Industries, USA) unter Rühren der organischen Stufe zugemischt. Nach Abkühlung werden völlig analog zu Di-

spersion D1 14821 Teile des Reaktionsgemischs dispergiert:

**[0087]** Die Dispersion D2 besitzt folgende Kennzahlen:

Feststoffgehalt	33,9% (1 h bei 130°C) 30,1 % (0,5 h bei 180°C)
Basengehalt	0,74 Milliequivalente/g Festkörper (130°C)
Säuregehalt	0,48 Milliequivalente/g Festkörper (130°C)
pH	5,9
Teilchengröße	189 nm (Massemittel aus Photonen-Korrelations-Spektroskopie)

## 5. Herstellung eines Vernetzungsmittels (V2) für einen Elektrotauchlack (analog WO98/33835)

**[0088]** In einem Reaktor werden 1084 g Teile Isomere und höherfunktionelle Oligomere auf Basis von 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit einem NCO-Equivalentgewicht von 135 g/EQ (Lupranat® M20S der Fa. BASF AG; NCO-Funktionalität ca. 2, 7; Gehalt an 2,2'- und 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat unter 5%) unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Man gibt 2 g Dibutylzinndilaurat zu und tropft 1314 g Butyldiglykol so zu, daß die Produkttemperatur unter 70°C bleibt. Gegebenenfalls muß gekühlt werden. Nach Ende der Zugabe wird die Temperatur weitere 120 min bei 70°C gehalten.

Der Feststoffgehalt liegt bei > 97% (1 h bei 130°C).

## 6. Herstellung der wässrigen Elektrotauchlack-Bindemittel-Dispersion (D3) (analog WO98/33835, Beispiel 2.3)

**[0089]** In einem Reaktor, der mit einem Rührer, Rückflusskühler, Innenthermometer und Inertgaseinleitung ausgestattet ist, werden 1128 Teile Epoxidharz auf Basis von Bisphenol A mit einem Epoxy-Equivalentgewicht (EEW) von 188, 94 Gewichtsteile Phenol, 228 Teile Bisphenol A unter Stickstoffatmosphäre auf 127°C aufgeheizt. Unter Rühren werden 1,5 Teile Triphenylphosphin zugegeben, worauf eine exotherme Reaktion eintritt und die Temperatur auf 160°C steigt. Man läßt wieder auf 130°C abkühlen und kontrolliert den Epoxidgehalt. Das EEW von 532 zeigt an, daß > 98 der phenolischen OH-Gruppen reagiert haben. Sodann werden 157 Teile Pluriol P 600 (Polypropylenglykol MW 600, BASF) unter gleichzeitiger Kühlung zugegeben. Bei Erreichen von 95 °C werden 115,5 Teile Diethanolamin hinzugegeben, worauf eine exotherme Reaktion eintritt und die Temperatur auf 115°C ansteigt. Nach weiteren 40 min bei 115°C gibt man 61,2 Teile N,N-Dimethylaminpropylamin zu. Nach kurzzeitiger Exothermie (Tmax 140°C) läßt man den Ansatz für 2 Stunden bei 130°C weiterreagieren, bis die Viskosität konstant bleibt. Sodann gibt man unter gleichzeitiger Kühlung 97,6 Teile Butylglykol und 812 Teile des Vernetzungsmittels (V2) zu und trägt bei 105°C aus.

**[0090]** 2400 Teile der noch heißen Mischung werden unverzüglich in einer vorgelegten Mischung aus 2173 Teilen vollentsalztem Wasser und 49,3 Teilen Eisessig unter intensivem Rühren dispergiert. Zu dieser Mischung werden 53 Teile K-KAT 348 (Wismut-2-ethylhexanoat; Fa. King Industries, USA) gegeben und diese Mischung nach kurzem Homogenisieren mit weiteren 752 Teilen vollentsalztem Wasser verdünnt und über Plattenfilter K 900 (Fa. Seitz) filtriert. Die Dispersion D3 hat folgende Kennzahlen:

Feststoffgehalt	45 % (1 h bei 130°C) 40,1 % (0,5 h bei 180°C)
Basengehalt	0,82 Milliequivalente/g Festkörper (130°C)
Säuregehalt:	0,42 Milliequivalente/g Festkörper (130°C)
pH:	6,1
Teilchengröße:	129 nm (Massemittel aus Photonen-Korrelations-Spektroskopie)

## 7. Herstellung einer verwendeten Epoxid-Aminaddukt-Lösung (E1)

**[0091]** Gemäß EP 0 505 445 B1, Beispiel 1.3, wird eine organisch-wäßrige Lösung eines Epoxid-Aminaddukts hergestellt, indem man in einer ersten Stufe 2598 Teile Bisphenol-A-diglycidylether (Epoxy-Equivalentgewicht (EEW): 188 g/eq), 787 Teile Bisphenol-A, 603 nTeile Dodecylphenol und 206 Teile Butylglykol in Gegenwart von 4 Teilen Triphenylphosphin bei 130°C bis zu einem EEW von 865 g/eq reagieren läßt. Während des Abkühlens wird mit 849 Teilen Butylglykol und 1534 Teilen D.E.R.®732 (Polypropylenglykoldiglycidylether der Fa. DOW Chemical) verdünnt und bei 90°C mit 266 Teilen 2,2'-Aminoethoxyethanol und 212 Teilen N,N-Dimethylaminpropylamin weiterreagiert. Nach 2 Stunden ist die Viskosität der Harzlösung konstant (5,3 dPas; 40%ig in Solvenon® PM (Methoxypropanol der Fa. BASF AG); Platte-Kegel-Viskosimeter bei 23°C). Man verdünnt mit 1512 Teilen Butylglykol und teilneutralisiert die Basengruppen mit 201 Teilen Eisessig, verdünnt weiter mit 1228 Teilen entionisiertem Wasser und trägt aus.

**[0092]** Man erhält so eine 60 %-ige wässrig-organische Harzlösung, deren 10%ige Verdünnung einen pH von 6,0

aufweist.

## 8. Herstellung einer Pigmentpaste

- 5 **[0093]** Es werden zunächst 277 Teile Wasser und 250 Teile des in Schritt 5 beschriebenen Epoxid-Aminadduktes vorgemischt. Dann werden 5 Teile Ruß, 60 Teile Extender ASP 200, 351 Teile Titandioxid TI-PURE® R 900 (Fa. DuPont) und 54 Teile Dibutylzinnoxid (Fascat 4203, Fa. Elf-Atochem) zugefügt und 30 min unter einem schnelllaufenden Dis-
- 10 solverrührwerk gemischt. Anschließend wird die Mischung in einer Labor-Rührwerksmühle während 1 bis 1,5 h bis zu einer Hegman-Feinheit von 12µm dispergiert und mit weiterem Wasser gegebenenfalls auf die gewünschte Verarbeitungsviskosität eingestellt.
- [0094]** Feststoffgehalt: 60% (0,5 h 180°C)

## 9. Herstellung der Elektrotacklacke

- 15 **[0095]** Mit den Elektrotacklack-Bindemittel-Dispersionen D1 - D3 und gegebenenfalls der Pigmentpaste (Schritt 8) wurden die folgenden Elektrotacklacke hergestellt:

	ETL1	ETL2	ETL3
Dispersion D1	2771	-	-
Dispersion D2	-	2492	-
Dispersion D3	-	-	1871
Pigmentpaste	313		
VE-Wasser	1916	2508	3129

**[0096]** Die so erhaltenen Elektrotacklacke haben einen Feststoffanteil von ca. 20% im Falle des pigmentierten Systems ETL 1 bzw. 15% im Falle der Klarlacke ETL 2-3.

**[0097]** Die Applikationsbedingungen (Abschidespannung, Abschidetemperatur) wurden so gewählt, daß man nach einer Badalterung von min. 24 h auf nicht passivierend gespülten Stahltafeln (z.B. Bo 26 W 42 OC) nach Ein-

brennung (15 min 180°C Objekttemperatur) glatte Filme mit einer Schichtdicke von ca. 20 µm erhielt.

**[0098]** Die Verfahrensbedingungen bei der Bestimmung von  $T_p$  der Elektrotacklacke mit Hilfe der DMTA waren wie folgt (vgl. Th. Frey, K.-H. Große-Brinkhaus, U. Röckrath, Cure Monitoring OfThermoset Coatings, Progress In Organic Coatings 27 (1996) 59-66, oder in DE 44 09 715 A 1):

1.	Präparation	Elektrotacklackabscheidung auf einem Kohlefasernetz (Sigratex der Firma Sigr)
2.	Gerät	DMA MK IV (Firma Rheometric Scientific)
3.	Bedingungen	Tensile mode, Amplitude 0,2%, Frequenz 1Hz
4.	Temp.-Rampe	1°C/min von Raumtemperatur bis 200°C.

**[0099]** Bei der DMTA zeigte sich bei ca. 145°C eine plötzliche starke Veränderung des Speichermodul  $E'$  und des Verlustfaktors  $\tan\delta$ , die auf den Beginn der Vernetzungsreaktion zurückzuführen ist. Ferner war erkennbar, daß unter-

halb dieser Vernetzungstemperatur der Verlustfaktor  $\tan\delta$  bei einer Temperatur  $T_p$  von ca. 90°C ein Maximum (Peak) zeigt. Wie durch weitere Untersuchungen festgestellt werden konnte, war dieses Maximum bei dem betrachteten KTL-Material nicht auf einen Glasübergang zurückzuführen.

**[0100]** Bei einem wiederholten Scannen des Temperaturbereiches von 20°C bis 100°C mit einer zehnminütigen Haltezeit bei 100°C zeigte es sich, daß auch nach mehreren Durchläufen stets ein Peak bei ca. 80°C im Verlustfaktor  $\tan\delta$  auftritt. Es war nur eine leichte Verschiebung des Signals zu höheren Temperaturen während der Temperaturzy-

klen zu beobachten, welche auf ein Abdampfen oder Trocknen hindeutete. Der Peak selbst blieb jedoch erhalten, so daß die Grundlage dieses Signals nicht in Trocknungsphänomenen liegen konnte.

**[0101]** Für die erfindungsgemäßen Versuche wurden die Tafeln nicht eingebrannt, sondern nur für 10 min bei 80°C bzw. bei 100°C im Umluftofen vorgetrocknet. Die Temperaturen wurden gewählt, weil die abgeschiedenen Elektrotacklackfilme, wie vorstehend beschrieben, bei  $T_p > 80^\circ\text{C}$  ein Maximum des Verlustfaktors  $\tan\delta$  aufwiesen

## 10. Herstellung von wasserverdünnbaren Polyurethanharzen

[0102] Die Herstellung erfolgt analog Beispiel 1.1 der EP 0 788 523 B1.

## 11. Herstellung wässriger Füller

[0103] Die Herstellung erfolgt analog Beispiel 2.a der EP 0 788 523 B1.

[0104] Auf die vorgetrockneten KTL Lacke wird der wässrige Lack (Schritt 11) mit einer Trockenfilmdicke von 19 µm appliziert und bei 70°C vorgetrocknet. Anschließend werden KTL und der wässrige Lack für 15 min bei 180°C Objekttemperatur gemeinsam eingebrannt.

[0105] Zur weiteren Prüfung (besonders Steinschlagprüfung) werden die Tafeln mit einem handelsüblichen weißen Basislack mit einer Trockenfilmdicke von 18 µm und mit einem handelsüblichen Zweikomponentenklarlack mit einer Schichtdicke von 35 - 40 µm überlackiert. Diese Schichten werden bei 130°C 30 min lang eingebrannt.

[0106] Zur Bestimmung des Gesamt-Appearance wird anstelle des weißen Basislackes ein schwarzer Basislack mit einer Schichtdicke von 14 µm eingesetzt.

[0107] Die Prüfergebnisse der einzelnen Lacksysteme, besonders in Abhängigkeit von den Trocknungsbedingungen, sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt:

Tabelle 1:

Technologische Prüfung						
Prüfaufbau: KTL naß-in-naß mit wässrigem Füller						
Applikationsverfahren:						
A.	KTL-Vortrocknung	80 °C,				
B.	KTL-Vortrocknung	100 °C,				
dann gemeinsame Einbrennung 15' bei 180°C (Objekttemp.) und weißem Decklackaufbau						
	ETL1 Tp: 89°C	ETL 1	ETL2 Tp: 86°C	ETL2	ETL3 Tp: 82°C	ETL3
Applikation	A	B	A	B	A	B
VDA-Steinschlag <sup>a)</sup>	2	1-2	1-2	1-2	2	1-2
MB-Kugelschuss 7 Abplatzung <sup>b)</sup>	7	6	9	5	40	5.5
MB-Kugelschuss Rostgrad <sup>b)</sup>	3	1	4	2	5	1

a) VDA-Steinschlag: Multi-Steinschlagprüfung nach VDA-Prüfblatt: beste Note = 0, schlechteste Note = 5

b) MB-Kugelschußprüfung: Einzelschlagprüfung nach DaimlerChrysler Spezifikation LPV 5200.40701 Abplatzung: Abplatzungen in mm<sup>2</sup>  
Rostgrad: visuelle Bewertung des Schadensbilds an der Abplatzfläche; beste Note = 0, schlechteste Note = 5

[0108] Die Ergebnisse der Tabelle 1 untermauern, daß eine signifikante Verbesserung der Steinschlagbeständigkeit eintritt, wenn die Elektrotauchlackfilme oberhalb der Temperatur T<sub>p</sub> vorgetrocknet werden.

Tabelle 2:

Einfluß der Applikation auf die Oberflächenbeschaffenheit (Appearance)						
Prüfaufbau: KTL naß-in-naß mit wässrigem Lack						
Applikationsverfahren:						
A.	KTL-Vortrocknung	80 °C,				
B.	KTL-Vortrocknung	100 °C,				
dann gemeinsame Einbrennung 15' bei 180°C (Objekttemp.) und schwarzem Decklackaufbau						
	ETL 1	ETL1	ETL2	ETL2	ETL3	ETL3
Applikation	A	B	A	B	A	B

Tabelle 2: (fortgesetzt)

Einfluß der Applikation auf die Oberflächenbeschaffenheit (Appearance)						
	ETL 1	ETL1	ETL2	ETL2	ETL3	ETL3
Wavescan Lw <sup>c)</sup>	5	4	7,4	3,2	17	3,0
Wavescan Sw <sup>c)</sup>	42	28,1	35	22,2	60	28,7

c) Wavescan:

Messung der Welligkeit der lackierten Oberfläche

Messgerät: "wave-scan plus" der Firma Byk-Gardner

Langwelligkeit (Lw, longwave) = Strukturen > 0.6 mm

Kurzwelligkeit (Sw, shortwave) = Strukturen < 0.6 mm

Skala für Lw, Sw: 0 bis 99, wobei 0 das beste Ergebnis darstellt

**[0109]** Die Ergebnisse der Tabelle 1 untermauern, daß eine signifikante Verbesserung der Appearance eintritt, wenn die Elektrotacklackfilme oberhalb der Temperatur  $T_p$  vorgetrocknet werden.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Bestimmung der Vortrocknungstemperatur des Elektrotacklacks bei einem Verfahren zur Erzeugung einer Mehrschichtlackierung mit den Schritten

a) Abscheiden eines Elektrotacklackfilms auf dem Substrat,

b) Vortrocknen des Elektrotacklackfilms durch Erwärmen auf eine Vortrocknungstemperatur für eine vorgegebene Zeitdauer,

c) Auftragen einer Schicht eines Füllers auf den Elektrotacklackfilm,

d) gemeinsames Einbrennen des Elektrotacklackfilms und der Schicht des Füllers bei erhöhten Temperaturen,

**dadurch gekennzeichnet, daß** die Temperatur ( $T_p$ ) bestimmt wird, bei der Verlustfaktor  $\tan \delta$  des Elektrotacklacks, der der Quotient aus dem Verlustmodul  $E''$  und dem Speichermodul  $E'$  ist, im noch nicht eingebrannten Zustand ein Extremum aufweist, und daß die Vortrocknungstemperatur gleich oder  $0^\circ\text{C}$  bis  $35^\circ\text{C}$  oberhalb dieser Temperatur ( $T_p$ ) gewählt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Vortrocknungstemperatur  $5^\circ\text{C}$  bis  $25^\circ\text{C}$  oberhalb der Temperatur ( $T_p$ ) bei der Verlustfaktor  $\tan \delta$  des Elektrotacklacks im noch nicht eingebrannten Zustand ein Extremum aufweist gewählt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Verlustfaktor  $\tan \delta$  mit Hilfe der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse (DMTA) bestimmt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** für die Herstellung des Elektrotacklackfilms ein Elektrotacklack verwendet wird, enthaltend

(A) mindestens ein modifiziertes Epoxidharz als Bindemittel, herstellbar, indem man ein Epoxidharz mit einem Gemisch aus Mono- und Diphenolen umsetzt, das resultierende Produkt mit einem Polyamin zu einem Aminoepoxidharz umsetzt, wonach man das resultierende Aminoepoxidharz in einer weiteren Stufe mit einem organischen Amin zu dem modifizierten Epoxidharz reagieren läßt; und

(B) mindestens ein blockiertes Polyisocyanat als Vernetzungsmittel.

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Vortrocknungstemperatur in Schritt b)  $70^\circ\text{C}$  bis  $120^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $80^\circ\text{C}$  bis  $100^\circ\text{C}$  beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die vorgegebene Zeitdauer der Vortrocknung in Schritt b) 1 bis 60 min, vorzugsweise 5 bis 15 min beträgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Dicke des ausgehärteten Elektrotauchlackfilms 10 µm bis 30 µm, vorzugsweise 15 µm bis 20 µm beträgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Dicke der ausgehärteten Füllerschicht 10 µm bis 60 µm beträgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Substrat vor der Applikation des Füllers auf die Umgebungstemperatur gekühlt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Elektrotauchlack ein kathodisch abscheidbarer Tauchlack ist.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Füller ein wäßriger Lack ist.
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Füller als Bindemittel ein wasserlösliches Polyurethanharz enthält.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Füllerlackierung die oberste Schicht der Mehrschichtlackierung bildet (2-Schichtlackierung) oder mit einer Klarlackierung oder Unidecklackierung (3-Schichtlackierung) oder mit einer farb- und/oder effektgebenden Basecoat/Clearcoat-Lackierung (4-Schichtlackierung) überschichtet wird.
14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei die erzeugten Mehrschichtlackierungen in der Automobillackierung und in der industriellen Lackierung verwendet werden.
15. Verfahren gemäß Anspruch 14, wobei die industrielle Lackierung die Lackierung von Radiatoren, Felgen und Radkappen umfaßt.

## Claims

1. Method of determining the predrying temperature of the electrodeposition coating material in a process for producing a multicoat system comprising the steps of
  - a) depositing an electrodeposition coating film on the substrate,
  - b) predrying the electrodeposition coating film by heating at a predrying temperature for a prescribed period,
  - c) applying a coat of a surfacer to the electrodeposition coating film, and
  - d) conjointly baking the electrodeposition coating film and the coat of the surfacer at elevated temperatures,

**characterized in that** the temperature ( $T_p$ ) is determined at which the loss factor  $\tan\delta$  of the electrodeposition coating material, which is the quotient formed from the loss modulus  $E''$  and the storage modulus  $E'$ , in the as yet unbaked state has an extreme value, and **in that** the predrying temperature is chosen to be equal to, or from 0°C to 35°C above this temperature ( $T_p$ ).
2. Method as claimed in Claim 1, **characterized in that** the predrying temperature is chosen to be 5°C to 25°C above the temperature ( $T_p$ ) at which the loss factor  $\tan\delta$  of the electrodeposition coating material in the as yet unbaked state has an extreme value.
3. Method as claimed in claim 1 or 2, **characterized in that** the loss factor  $\tan\delta$  is determined with the aid of dynamic mechanical thermoanalysis (DMTA).
4. Method as claimed in one of Claims 1 to 3, **characterized in that** the electrodeposition coating film is prepared using an electrodeposition coating material comprising
  - (A) at least one modified epoxy resin as binder, preparable by reacting epoxy resin with a mixture of monophenols and diphenols, reacting the resulting product with a polyamine to give an amino epoxy resin, and then reacting the resulting amino epoxy resin in a further stage with an organic amine to give the modified epoxy resin; and



(B) at least one blocked polyisocyanate as crosslinking agent.

5. Method as claimed in Claim 4, **characterized in that** the predrying temperature in step b) is from 70°C to 120°C, preferably from 80°C to 100°C.
6. Method as claimed in one of Claims 1 to 5, **characterized in that** the prescribed period of predrying in step b) is from 1 to 60 minutes, preferably from 5 to 15 minutes.
7. Method as claimed in one of Claims 1 to 6, **characterized in that** the thickness of the fully cured electrodeposition coating film is from 10 µm to 30 µm, preferably from 15 µm to 20 µm.
8. Method as claimed in one of Claims 1 to 7, **characterized in that** the thickness of the fully cured surfacer coat is from 10 µm to 60 µm.
9. Method as claimed in one of Claims 1 to 8, **characterized in that** the substrate is cooled to the ambient temperature before the application of the surfacer.
10. Method as claimed in one of claims 1 to 9, **characterized in that** the electrodeposition coating material is a cathodically depositable coating material.
11. Method as claimed in one of Claims 1 to 10; **characterized in that** the surfacer is an aqueous coating material.
12. Method as claimed in Claim 11, **characterized in that** the surfacer comprises a water-soluble polyurethane resin as binder.
13. Method as claimed in one of Claims 1 to 12, **characterized in that** the surfacer coat forms the topmost coat of the multicoat system (2-coat system) or is overcoated with a clearcoat or solid-colour topcoat (3-coat system) or with a colour and/or effect basecoat/clearcoat system (4-coat system).
14. Method as claimed in one of Claims 1 to 13, the multicoat systems produced being used in automobile coating and in industrial coating.
15. Method as claimed in Claim 14, the industrial coating embracing the coating of radiators, wheelrims and hubcaps.

## Revendications

1. Procédé de détermination de la température de préséchage d'une peinture, d'électrophorèse par immersion dans le cadre d'un procédé de réalisation d'une peinture en plusieurs couches, qui comprend les étapes qui consistent à :
  - a) déposer un film de peinture d'électrophorèse par immersion sur le support,
  - b) présécher le film de peinture d'électrophorèse par immersion en le chauffant à une température de préséchage pendant une durée prédéterminée,
  - c) apporter une couche de charge sur le film de peinture d'électrophorèse par immersion et
  - d) cuire ensemble le film de peinture d'électrophorèse par immersion et la couche de charge à température élevée,

**caractérisé en ce que** l'on détermine la température ( $T_p$ ) à laquelle le facteur de perte  $\tan \delta$  de la peinture d'électrophorèse par immersion, qui est le rapport entre le module de perte  $E''$  et le module d'accumulation  $E'$ , présente une valeur extrême à l'état non encore cuit et **en ce que** la température de préséchage est de 0°C à 35°C supérieure cette température ( $T_p$ ).
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la température de préséchage sélectionnée est de 5°C à 25°C au-dessus de la température ( $T_p$ ) à laquelle le facteur de perte  $\tan \delta$  de la peinture d'électrophorèse par immersion présente une valeur extrême à l'état non encore cuit.
3. Procédé selon les revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le facteur de perte  $\tan \delta$  est déterminé par analyse thermomécanique dynamique (DMTA).

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que**, pour réaliser le film de peinture d'électrophorèse par immersion, on utilise une peinture d'électrophorèse par immersion qui contient :

(A) au moins une résine époxy modifiée qui sert de liant, que l'on peut préparer en transformant une résine époxy au moyen d'un mélange de monophénols et de diphenols, en transformant le produit obtenu au moyen d'une polyamine pour obtenir une résine d'amino-époxy et en laissant ensuite réagir la résine d'amino-époxy avec une amine organique lors d'une autre étape pour obtenir la résine époxy modifiée; et  
(B) au moins un polyisocyanate bloqué qui sert d'agent de réticulation.

5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que**, lors de l'étape b), la température de préséchage est comprise entre 70°C et 120°C et de préférence entre 80°C et 100°C.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que**, lors de l'étape b), la durée de préséchage prédéterminée est comprise entre 1 et 60 min et de préférence entre 5 et 15 min.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** l'épaisseur du film de peinture d'électrophorèse par immersion durci est comprise entre 10 µm et 30 µm et de préférence entre 15 µm et 20 µm.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** l'épaisseur de la couche de charge durcie est comprise entre 10 µm et 60 µm.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** l'on refroidit le support à la température ambiante avant d'appliquer la charge.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** la peinture d'électrophorèse par immersion est une peinture d'immersion apte à être déposée cathodiquement.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** la charge est une peinture à l'eau.

12. Procédé selon la revendication 11, **caractérisé en ce que** comme liant, la charge comprend une résine de polyuréthane soluble dans l'eau.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** la peinture de charge forme la couche supérieure de la peinture en plusieurs couches (peinture en 2 couches), ou est revêtue d'un vernis ou d'une peinture en une seule couche (peinture en 3 couches) ou est revêtue d'un revêtement primaire et d'un revêtement secondaire qui sont colorants et/ou produisent un effet (peinture en 4 couches).

14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, dans lequel les peintures en plusieurs couches réalisées sont utilisées pour peindre des automobiles et en peinture industrielle.

15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel la peinture industrielle comprend la peinture de radiateurs, de jantes et d'enjoliveurs.